




BEST AVAILABLE COPY

# FR2302749

**Patent number:** FR2302749  
**Publication date:** 1976-10-01  
**Inventor:**  
**Applicant:** AIRWICK AG (CH)  
**Classification:**  
 - international: **A61L9/04; A61L9/04; (IPC1-7): A61L9/01; C08L33/00; C08L39/00**  
 - european: **A61L9/04B**  
**Application number:** FR19760006002 19760303  
**Priority number(s):** US19750554850 19750303

## Also published as:

 JP51115588 (A)  
 ES445695 (A)  
 DE2608533 (A1)

**Report a data error here**

Abstract not available for FR2302749.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 302 749**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 76 06002**

---

(54) Procédé de production d'un système diffuseur solide dégageant un agent améliorant les odeurs de l'air et systèmes ainsi obtenus.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). A 61 L 9/01; C 08 L 33/00, 39/00.

(22) Date de dépôt ..... 3 mars 1976, à 15 h 13 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 3 mars 1975, n. 554.850 aux noms de Richard Charles Chromecek et Donald J. Isoldi.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 40 du 1-10-1976.

---

(71) Déposant : Société dite : AIRWICK AG., résidant en Suisse.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

---

La présente invention est relative à un procédé de production d'un système diffuseur solide dégageant les vapeurs d'un agent améliorant les odeurs de l'air et ayant une matrice polymère dure, lequel procédé comprend une polymérisation dans laquelle ledit agent est introduit avant le stade de formation de ladite matrice, et aux systèmes diffuseurs (ou évaporateurs) ainsi obtenus.

Divers procédés pour produire de tels systèmes sont connus. Ainsi, par exemple, le brevet français 1 176 992 délivré le 1er décembre 1958 au nom de Henri Gamard, décrit le mélange d'un parfum à une résine du type qui peut être travaillé dans son état liquide ou prépolymérisé et peut être ensuite durci par l'action de catalyseurs appropriés. Le mélange du parfum a lieu avant l'introduction du catalyseur de durcissement. Si le parfum n'est pas compatible en soi avec la résine, il peut être ajouté sous forme d'une solution ou d'une émulsion appropriée. Quand le parfum a été complètement distribué dans la résine, le catalyseur est ajouté et le mélange est soumis à un durcissement. Il est ensuite broyé pour obtenir un produit particulaire contenant jusqu'à 60 % en poids de parfum concentré et le parfum diffusera lentement à la surface des particules de poudre sans exsudation ou synérèse et sans changement notable dans la configuration ou les dimensions des particules de produit.

Dans le brevet britannique n° 1 336 495 au nom de CIBA-GEIGY AG, publié le 7 novembre 1973 (voir également les brevets correspondants français n° 2 120 634 publié le 18 août 1972 et le brevet suisse 560 510 publié le 15 avril 1975) il est décrit dans les exemples 101 à 120 des diffuseurs pour le rafraîchissement de l'air qui comprennent une solution solide d'une matière odorante liquide, telle que l'acétate de terpényle, l'acétate de "verdyle", le citronellal, le mandélate d'hexyle, le diéthylacétamide et autres, dans un polymère macromoléculaire solide tel que des mousses de polyuréthane souples ou rigides, des mousses de latex ou des mousses de chlorure de polyvinyle ou le chlorure de polyvinyle plastifié ou des copolymères chlorure de vinyle-acétate de vinyle, etc., lesquels systèmes contiennent jusqu'à 75 % de la matière odorante basés sur le poids total du diffuseur. Ces systèmes sont produits en plaçant la matière polymère solide non imprégnée, par exemple sous forme de plaques, de feuillets, de feuilles,

de rubans ou de tiges et la matière odorante liquide dans un sachet imperméable à la vapeur ou un autre récipient identique, à sceller le sachet et à le stocker à la température de 20 à 40°C pendant une période de 7 à 50 jours, à la suite de quoi la matière odorante liquide a complètement imprégné le polymère en formant avec celui-ci la solution solide susmentionnée.

Il est également connu par l'exemple 27 du brevet des E.U.A. n° 3 697 643 délivré le 10 octobre 1972 de produire une poudre libérant une matière odorante, en broyant le produit de réaction "hydrophile" comprenant un polymère réticulé et obtenu par polymérisation à 70°C à l'aide de percarbonate d'isopropyle comme catalyseur à radicaux libres, d'un mélange de 20 parties de chlorhydrol d'aluminium, dans 100 parties d'eau, 10 parties du monomère méthacrylate d'hydroxyéthyle contenant environ 1 à 25 % et au plus 15 % d'agent réticulant spécialement de diméthacrylate d'éthylèneglycol toujours présent dans le monomère technique et 1 partie d'essence de rose ou d'un autre parfum (toutes les parties étant en poids) ; la teneur en matière odorante s'élève à seulement 3,2 % en poids, calculée sur le poids de la partie solide du produit final.

Le même brevet décrit également le mélange d'une matière odorante liquide avec une poudre polymère de poly-(2-hydroxyéthyl méthacrylate) soluble dans les solvants, complètement polymérisée thermoplastique ou une poudre analogue, mais le rapport polymère à matière odorante obtenu est relativement faible.

Le brevet des E.U.A. n° 3. 520 444 enseigne la fixation de matières odorantes par des sirops de moulage prépolymère qui peuvent par suite être polymérisés pour former des mousses ou des poudres contenant la matière odorante. La matière odorante est libérée du produit polymère hydrophile résultant par gonflement de la matière dans l'eau. Des copolymères de méthacrylate de  $\beta$ -hydroxyéthyle et généralement des méthacrylates d'hydroxyalkyle, avec un comonomère solubilisant tel que l'acide méthacrylique et analogue (voir brevet des E.U.A. n° 3 576 760), ont été utilisés pour une telle fixation "soluble dans l'eau" des matières odorantes, la libération étant démarrée par contact du polymère avec l'eau. Les polymères de ce type sont destinés à prévenir la diffusion des vapeurs de la matière odorante qui y est fixée, prévenant ainsi leur perte (voir brevet des E.U.A. 3 681 089) et il

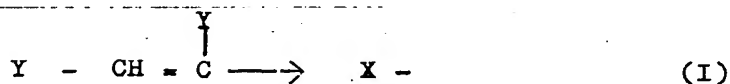
n'est aucune libération sensible de la matière odorante à partir de ces matières excepté lorsqu'elles sont gonflées par l'eau ou des solvants (voir brevets E.U.A. 3 681 248 et E.U.A. 3 660.563).

- 5 Il a été également proposé d'effectuer une libération de longue durée des agents odorants tels que des parfums en combinant ces derniers avec une émulsion aqueuse de polyéthylène ou d'un polymère similaire (voir brevet E.U.A. 3 567 119 et E.U.A. 3 775 227) . Dans ces compositions , les concentrations en matière odorante préférées
- 10 sont d'environ 5 à 12 % , avec une concentration maximale de 45 % . L'émulsion est appliquée aux produits moulés par injection, par exemple fleurs artificielles , pour impartir une odeur agréable (fragrance) aux produits. Toutefois ,
- 15 pour atteindre une adhésion de l'émulsion sèche au substrat plastique auquel il est appliqué , des adhésifs spécifiques doivent être utilisés. (Des matières telles que les fibres de verre ou l'amiante sont combinées dans les revêtements pour diminuer le fendillement de l'enduit d'émulsion) . Finalement, le séchage de l'émulsion doit être fait extrêmement
- 20 lentement , généralement 7 jours à température ambiante , pour diminuer les pertes de fragrance (odeur agréable) .
- Le problème à résoudre selon la présente invention est de produire un système diffuseur solide libérant les vapeurs
- 25 d'un agent améliorant les odeurs de l'air du type initialement décrit , qui soit mécaniquement stable et sans synérèse , qui soit stable à la température, c'est-à-dire résistant assez aux conditions climatiques extrêmes de chaleur et de congélation et, de plus , qui ait au moins la même capacité
- 30 ou de préférence , une capacité supérieure pour fixer la matière odorante , c'est-à-dire qu'il puisse être capable de fixer des quantités plus grandes de l'agent susmentionné que les systèmes connus jusqu'ici.

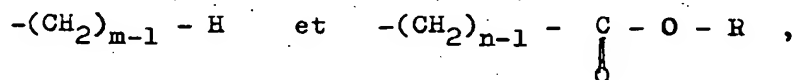
- 35 L'objet de la présente invention est de fournir un système diffuseur ayant les propriétés avantageuses décrites ci-dessus , dans lesquels les composants du système peuvent être adaptés les uns aux autres de manière à permettre la régulation de la vitesse de diffusion de l'agent susmentionné.

La présente invention vise également à fournir un système diffuseur ayant au moins la même capacité pour fixer la matière odorante que le système décrit dans le brevet britannique n° 1 336 495 et même supérieure, tandis que, en même temps, elle permet la production du système dans un temps beaucoup plus court et avec un équipement pour la mise en oeuvre beaucoup plus simple.

Le problème indiqué ci-dessus est résolu et les objets mentionnés sont atteints par un procédé du type initial-  
 10 ment décrit qui est caractérisé par le fait que l'on polymérise de 5 à 95 % en poids d'un réactif monomère qui est (A) un ou plusieurs monomères fournissant un polymère hydrophobe poly-insaturé oléfiniquement, qui sont rapidement polymérisables et réticulables par polymérisation radicalaire,  
 15 chacun des monomères ayant par molécule au moins deux groupes terminaux de formule :



20 où chaque Y représente un des groupements

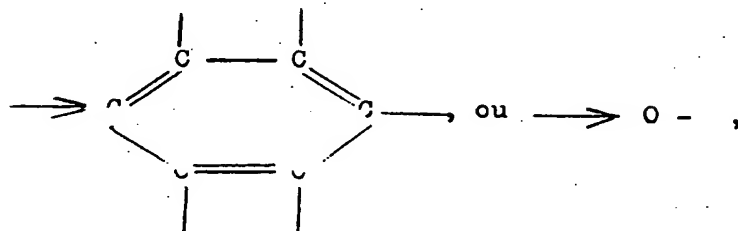


m et n étant 1 ou 2 ,

25 X représente l'un des nombres pontaux  $\longrightarrow CH_2 - ,$



30



35

où la liaison  $\longrightarrow$  est fixée à un atome de carbone ou à un atome d'azote, ce dernier étant de préférence un azote amino ; et R représente un atome d'hydrogène ou un groupe  
 40 organique exempt d'empêchement stérique pour la polymérisation ;

ou

(B) au moins l'un des monomères définis sous (A) et un monomère mono-insaturé oléfiniquement fournissant un polymère hydrophobe, rapidement copolymérisable avec celui-ci, dans un rapport en moles % compris dans la gamme de 7 : 93 à 93 : 7

ou

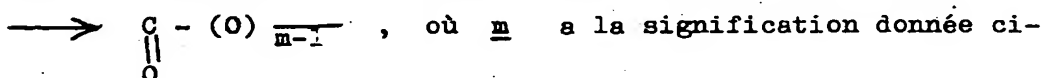
(C) un monomère tel que défini sous (A) et un monomère mono-insaturé oléfiniquement, fournissant un polymère hydrophile, rapidement copolymérisable avec celui-ci, dans un rapport en mole % compris entre 50 : 50 et 95 : 5 ;

par polymérisation radicalaire en présence, dans le milieu réactionnel, de 95 à 5 % en poids d'un agent améliorant les odeurs de l'air, volatil, non aqueux, sensiblement non copolymérisable avec les monomères susmentionnés, pendant le temps requis pour former ladite matrice polymère dure (c'est-à-dire pour compléter la polymérisation desdits monomères, par exemple à l'aide d'un catalyseur à radicaux libres, présent dans le mélange réactionnel, ou à l'aide de l'irradiation d'ultraviolette ou d'un système redox), le pourcentage en poids étant basé sur le poids combiné du monomère de l'agent,

à la suite de quoi on obtient une composition mécaniquement stable, résistant à la chaleur et à la congélation, exempte de synérèse, d'un réseau polymère sensiblement hydrophobe exempt de métal, insoluble dans les solvants ayant ledit agent améliorant les odeurs de l'air fixé dans ledit réseau.

De préférence le système diffuseur résultant est exempt de métaux, tels que l'aluminium.

Particulièrement préférés sont les systèmes diffuseurs selon la présente invention qui comprennent des réseaux polymères réticulés obtenus à partir des monomères définis sous la formule I exempts de radicaux uréthane et/ou dans lesquels X représente l'un des membres pontaux  $\longrightarrow \text{CH}_2 -$  et



35

dessus, seuls ou dans un des mélanges définis sous (B) et (C).

Ces systèmes se distinguent par leur résistance

mécanique très satisfaisante. Dans les produits polymères connus imprégnés par des matières odorantes après la fin de la polymérisation, la matière odorante a un effet de gonflement sur la structure polymère et la résistance mécanique du système diffuseur résultant est en conséquence inférieur.

Certains termes utilisés dans la description de la présente invention ont les significations suivantes :

(1) Par "agent améliorant les odeurs de l'air" on entend n'importe quel agent rafraichissant ou d'un autre point de vue améliorant les senteurs de l'air dans un espace confiné c'est-à-dire un agent pour le traitement de l'air de cet espace d'une manière telle que le sens olfactif d'une personne y entrant ne soit pas affecté de façon désagréable mais trouve l'air de cet espace "inodore" ou "frais" ou d'une odeur plaisante.

(2) Les agents "sensiblement non copolymérisables" utilisables dans le stade de polymérisation du procédé selon la présente invention sont des matières odorantes poly-insaturées telles que le géraniol, l'eugénol et l'ionone, qui ne subissent pas la polymérisation radicalaire ou qui la subissent si lentement, en particulier aux températures de polymérisation de 0 à 120°C, que pratiquement aucun enchaînement de la matière odorante ne prend place.

La polymérisation de l'eugénol est mentionnée par Whitby et Katz dans Canadian Journal of Research Vol. IV, 1931, pages 487, 491, 493 et par Chalmers, Journal of American Chemical Society, 56, 1934, pages 912, 917 et 980.

L'eugenol se polymérise extrêmement lentement et seulement à des températures très élevées (238°C). Ceci correspond aux phénomènes bien connus que les composés allyliques se polymérisent extrêmement difficilement et seulement à un faible degré de polymérisation, compris généralement entre 6 et 10 molécules. (Houben-Weyle, vol. 14-1).

Dans le cas d'une copolymérisation des composés allyliques aux conditions réactionnelles selon la présente invention, par exemple 80°C, la copolymérisation de la plupart des composés allyliques se réalise extrêmement lentement et se termine avec une conversion de 1 à 10 % en 7 à 14 jours.

Les monomères définis sous (A) sont en conséquence préférés dans le cas où X dans la formule I est un membre pontal autre que  $-CH_2-$  à l'exception de ceux des monomères



qui également contiennent par molécule 2 ou plusieurs atomes d'azote fonctionnel, par exemple dans le cas des uréthanes.

Dans le cas du geraniol, Prileschajev mentionne dans Berichte 42, 4813, la réaction de l'hydropéroxyde de benzoyle avec le geraniol en donnant le monoxyde ou le dioxyde de geraniol. Aucune polymérisation n'est décrite.

Dans Houben-Weyle, Vol. 14-1, on trouve que l'isobutylène qui a une structure unitaire similaire à celle du geraniol ne se polymérise pas par polymérisation radicalaire mais seulement par voie cationique. Le geraniol ayant une structure similaire n'apparaît pas subir la polymérisation radicalaire. Des expériences de fixation de la  $\beta$ -ionone dans les systèmes polymères selon la présente invention, à 80°C, par polymérisation radicalaire ont fourni jusqu'à 90 % d'ionone fixée dans un polymère comprenant du bisméthacrylate d'éthylèneglycol. Toutefois, la  $\beta$ -ionone pure ne se polymérisait pas dans ces conditions réactionnelles.

Les agents odorants appropriés pour l'application du procédé de la présente invention sont en conséquence définis comme "sensiblement non copolymérisables", en accord avec les explications précédentes.

(3) Les monomères "rapidement polymérisables" et "rapidement copolymérisables" appropriés pour l'application du procédé selon la présente invention sont des monomères tels qu'ils se polymérisent ou se copolymérisent dans la polymérisation radicalaire pour former le réseau polymère dur, insoluble dans les solvants constituant la matrice du système diffuseur selon la présente invention, à des températures modérément élevées n'excédant pas 120°C dans un temps relativement court, jusqu'à 4 heures, à la limite en l'espace de quatre mais pas plus de cinq jours.

(4) Par "polymérisation radicalaire" on comprend que la réaction est effectuée dans le procédé de production d'un système diffuseur selon la présente invention à l'aide de l'irradiation ultraviolette ou de préférence, à l'aide d'un catalyseur à radicaux libres présent dans le mélange réactionnel ou avec ces deux mesures.

(5) Les teneurs en les diverses unités monomères dans les matrices polymères constituant les homo- et co-polymères dans les systèmes diffuseurs selon la présente invention sont donnés en moles % pour éviter toute confusion entre les sites réactifs, ce qui signifie, les doubles liaisons des molécules, et les

- proportions en poids. En moles %, 10 moles % de bisméthacrylate d'éthylèneglycol comme agent réticulant sont équivalents à 10 moles % de bisméthacrylate de tétraéthylèneglycol dans le cas d'agent de réticulation di-insaturé ou de 6,6 moles % d'un agent de réticulation tri-insaturé, etc. Dans ce sens, l'efficacité de la réticulation peut également être déterminée.
- (6) Les monomères "fournissant des polymères hydrophiles" dans le sens de la définition de la présente invention sont des monomères qui lorsqu'ils sont polymérisés seuls fournissent des homopolymères qui sont hydrophiles, c'est-à-dire lorsqu'ils sont à l'état de gel déshydraté absorbent l'eau en gonflant.
- (7) Les monomères "fournissant des polymères hydrophobes" sont, d'autre part, ceux qui lorsqu'ils sont polymérisés seuls fournissent des homopolymères qui sont hydrophobes, c'est-à-dire qu'ils n'absorbent pas l'eau. Toutefois, de tels polymères peuvent subir un gonflement par l'agent non aqueux améliorant les odeurs de l'air utilisé ici.
- (8) Un réseau polymère "insoluble dans les solvants" est celui qui sera pratiquement soluble dans tout solvant, y compris l'eau.
- (9) Un polymère "exempt de métal" selon la signification de la présente invention est un polymère, obtenu en présence d'adjuvants contenant un métal, par exemple des colloïdes protecteurs, à partir desquels pratiquement tous les ions métalliques résiduels ont été éliminés par les techniques de lavage conventionnelles utilisées après la polymérisation en radicaux libres.
- (10) Les agents améliorant les odeurs de l'air dans le procédé selon la présente invention seront "non aqueux", c'est-à-dire qu'ils seront introduits sous forme de solutions aqueuses ou d'émulsions aqueuses.
- (11) En définissant l'agent améliorant les odeurs de l'air comme "fixé" dans la matrice réticulée polymère, on entend que l'agent, dont la quantité en poids peut être supérieure à trois fois le poids de la matrice, sera retenu dans la matrice par des forces physico-chimiques, par exemple d'adsorption capillaire et/ou d'occlusion ainsi que par diffusion, c'est-à-dire par formation d'une solution solide de l'agent dans le polymère.

- (12) Pour "Solvant thermodynamiquement bon" et "solvant thermodynamiquement faible" on se réfère aux propriétés thermodynamiques des agents volatils améliorant les odeurs de l'air, en particulier aux parfums, qui sont pris dans le manuel de P.J. Flory "Principles of Polymer Chemistry", Chapitre VII, publié par Cornell University Press 1953.

Du fait de l'interprétation relativement compliquée du paramètre  $\chi$  (Khi) on peut simplement dire qu'un solvant thermodynamiquement bon fait gonfler le polymère de façon satisfaisante tandis qu'un solvant faible le fait gonfler moins ou pas du tout. Le paramètre  $\chi$  détermine la qualité thermodynamique du solvant pour le polymère donné.

- (13) Des "catalyseurs à radicaux libres" appropriés pour l'application du procédé selon la présente invention sont, par exemple le peroctoate de tertio-butyle, l'azoisobutyronitrile, le peroxyde de di-tertio-butyle, le perbenzoate de tertio-butyle, l'hydroperoxyde de tertio-butyle ou le peroxyde de benzoyle. Le terme ci-dessus est destiné à couvrir également les systèmes redox comprenant un composé peroxyde. Ces catalyseurs et systèmes sont listés dans le manuel de Puntigam et Völker, "Acryl- und Methacrylverbindungen" pages 162 et 163, publié par Springer Verlag, Berlin, Allemagne, en 1967.

- (14) Les "stabilisants de suspension" utilisés dans le mode de "polymérisation à la perle" pour la mise en oeuvre du procédé de la présente invention, décrite en pratique ci-après sont spécialement : l'hydroxyde de magnésium, l'hydroxyde d'aluminium et des matières organiques telles que la polyvinylpyrrolidone, l'alcool polyvinylique, la carboxyméthylcellulose et autre (voir Houben-Weyle, "Methoden der organischen Chemie", Vol. I4/1, pages 133, ff, spécialement 406-433).

Par le procédé selon la présente invention, on obtient une composition solide émettant des odeurs, consistant essentiellement en un réseau polymère insoluble dans les solvants fortement réticulé et en un agent volatil améliorant les odeurs de l'air, tel qu'un parfum, fixé dans ledit réseau. Les compositions peuvent être préparées dans diverses formes telles que des tiges, des cônes, des tubes, des cylindres, des perles ou analogues, avec ou sans renforcement. Les compositions peuvent contenir un ou plusieurs agents améliorant les odeurs

de l'air de façon à ce que l'odeur désirée soit émise par la composition résultante. Ainsi, si l'on désire une fragrance ou une odeur qui comprend une pluralité de composants, les composants isolés ou des combinaisons de ceux-ci peuvent être fixés dans différents systèmes polymères fortement réticulés et ces divers systèmes différents peuvent être combinés après cela pour formuler la fragrance ou l'odeur finale désirée.

Les agents volatils améliorant les odeurs de l'air, appropriés pour l'application du procédé selon la présente invention sont ceux décrits page 5, ligne 86 jusqu'à page 6 ligne 19 du brevet britannique n° 1.336.495 et sur les pages 2 à 5 du brevet français n° 1.590.898 délivré au nom de Financière d'Investissement du Centre, S.A., Paris, France.

Parmi ces agents, les essences ou les parfums, également connus par le terme technique de "fragrance" dans ce domaine et parmi eux spécialement ceux qui sont naturels, sont composés d'une note supérieure, d'une note moyenne et d'une note de base comme mentionné précédemment.

Si l'agent améliorant les odeurs de l'air est un solvant thermodynamiquement bon pour le polymère, il provoque considérablement le gonflement du composant polymère et peut être absorbé par ce dernier dans des pourcentages élevés.

Tandis que des composants odorants relativement simples tels que l'acétate de terpényle ou l'acétate de verdyle (acétate de 4,7-méthano-3a, 4, 5, 6,7,7a-hexahydro-inden-6-yle) peuvent être incorporés dans des mousses de polyuréthane et spécialement dans des mousses de latex en des quantités de 50 à 75 % du poids total du système polymère/agent odorant, ceci n'est pas possible dans le cas de parfums, c'est-à-dire de compositions odorantes ayant la note supérieure mentionnée ci-dessus, la note moyenne et la note de base dont chacune est à son tour composée d'un nombre considérable de composés. En fait, les exemples 51 à 100 du brevet britannique n° 1.336.495 montrent que même dans le chlorure de polyvinyle fortement plastifié, la proportion des composés odorants simples qui y sont listés n'excède pas 45 %. Quand des parfums doivent être fixés dans un polymère par gonflement, en formant une solution solide, alors la proportion du parfum qui peut être incorporée est bien en dessous de 30 % en poids.

Une explication pour la capacité relativement faible pour fixer un parfum dans une matrice polymère comparée à la capacité élevée dans le cas des composés odorants individuels tels que l'acétate de verdyle, où la matière odorante pénètre dans le polymère fini depuis la phase odorante liquide environnante, est que le parfum est un solvant thermodynamiquement faible pour le polymère utilisé et, en conséquence, il n'influence pas à un degré approprié le gonflement, par exemple du polyuréthane.

10 En conséquence, un autre objet de la présente invention est de fournir de nouveaux systèmes polymère/parfum dans lesquels la teneur en parfum est au moins de 30 % et jusqu'à 95 %, basée sur le poids combiné de la matrice polymère et du parfum et ledit parfum est incorporé sans fractionnement.

15 Cet objet est atteint selon la présente invention par un nouveau système diffuseur solide émettant un agent améliorant les odeurs de l'air, produit par le procédé décrit précédemment, ce système comprenant :

(a) une matrice consistant en un polymère constitué par les unités monomères des monomères comme définis sous (A), (B) ou (C) ci-dessus dans le rapport en moles % donné, cette matrice étant sensiblement hydrophobe et non plastifiée, et

(b) un parfum (comme défini ci-dessus) fixé dans ladite matrice et se trouvant dans des quantités de 30 à 95 % du poids combiné de la matrice et du parfum et ce système étant résistant à la chaleur et à la congélation et exempt de synérèse et d'exsudation.

Puisque les parfums susmentionnés ont une note supérieure, qui est la partie fortement volatile, une note moyenne de volatilité moyenne et une partie volatile faible, la note de base, un parfum fixé dans le système polymère de la présente invention comme une entité émettra la majeure partie de la note supérieure, ensuite la moyenne et finalement la note de base. Pour prévenir ce fractionnement durant l'évaporation d'un parfum et par conséquent pour changer les systèmes polymères odorants selon la présente invention, ils'offre la possibilité de régulariser l'émission.

Comme exemple, les trois composants susmentionnés de la fragrance peuvent être fixés séparément dans des systèmes

avec différents rapports de polymères à agent volatil. Ainsi, si la portion fortement volatile est fixée dans un rapport plus faible, par exemple 30 à 40 %, cette fraction s'évaporerait plus lentement tandis que la note de base peut être fixée avec des rapports supérieurs (70 - 80 %). Les systèmes polymère :  
5 parfum solide fixé séparément contenant les diverses fractions d'un parfum peuvent être alors mélangés dans des proportions en poids propres pour atteindre une évaporation plus uniforme des fractions pour donner combinés les uns aux autres la fragrance  
10 désirée.

Afin d'atteindre le mode de mise en oeuvre décrit ci-dessus de la présente invention il est souhaitable en pratique de fournir des systèmes matrice polymère/parfum dans une forme particulière, c'est-à-dire sous forme de grains ou de perles.

15 Ceci est obtenu selon la présente invention, par addition à une suspension aqueuse d'un stabilisant de suspension (comme défini ci-dessus) d'au moins un des monomères définis sous (A) ou un mélange de monomères comme défini sous (B) ou (C),  
20 ci-dessus, conjointement à un parfum, dans un rapport en poids monomère : parfum compris dans la gamme de 5 : 95 à 70 : 30, soit avec addition d'une quantité efficace d'un catalyseur à radicaux libres ou avec une irradiation subséquente avec une lumière ultraviolette et en effectuant la polymérisation radicalaire à des températures comprises entre 5 et 120°C, ledit  
25 stabilisant de suspension étant présent en une quantité suffisante pour fonctionner comme un colloïde protecteur pour les perles solides polymère-parfum résultantes.

Les perles résultantes sont ensuite libérées du milieu réactionnel d'une manière habituelle, par exemple par acidification, filtration, lavage et séchage.  
30

Les nouvelles perles obtenues par ce procédé consistent en :

- (i) une matrice comme défini ci-dessus sous (A) et
- (ii) un agent volatil améliorant les odeurs de l'air sensiblement non copolymérisable avec le monomère ou les  
35 monomères constituant ladite matrice.

Le rapport en poids de (i) à (ii) étant compris dans la gamme de 5 : 95 à 95 : 5.

Les perles faites de cette manière ont un diamètre  
40 moyen de 0,01 à 3 mm et sont plus couramment d'une dimension

entre 0,1 et environ 1,5 mm.

L'agent volatil améliorant les odeurs de l'air contenu dans les perles est de préférence un parfum. Dans ce cas un rapport en poids de (i) à (ii) de 5 : 95 à 70 : 30 est préféré. 5 Davantage préférées sont les perles dont le rapport en poids de (i) à (ii) s'échelonne de 10 : 90 à 30 : 70. Egalement dans ce cas, l'agent volatil est de préférence un parfum. En outre, le système diffuseur selon la présente invention offre divers moyens de régulation de la diffusion, par exemple, en changeant 10 la structure du copolymère (micro ou macroporeux) ou la composition chimique du copolymère, comme cela sera expliqué ci-dessous.

Du fait que les systèmes polymères fortement réticulés de la présente invention sont capables d'une diffusion lente 15 contrôlée de l'agent améliorant les odeurs de l'air fixé, les compositions résultantes sont particulièrement utiles comme agents améliorant les odeurs de l'air pour odoriser ou désodoriser l'atmosphère ambiante des espaces confinés et peuvent être utilisés comme agents traitant l'air dans les appartements, 20 dans les automobiles ou autres véhicules à moteur, dans les avions, dans les wagons de chemins de fer ou dans des espaces confinés de certaines institutions, tels que les chambres d'hôpitaux, des salles de classe, des halls de meeting, des gymnases, etc. De tels agents peuvent être déodorants en ce qu'ils 25 détruisent les mauvaises odeurs ou odorants, par exemple des parfums, dont la fragrance masque les mauvaises odeurs et donne l'impression de "rafraichissement" de l'air dans les espaces confinés. Les systèmes diffuseurs traitant l'air de longue durée selon la présente invention peuvent également être utilisés 30 dans le traitement des piscines, les appareils de traitement de l'air tels que les humidificateurs, les conditionneurs d'air; ils peuvent être utilisés en combinaison avec des appareils ménagers tels que des réfrigérateurs, des aspirateurs et les appareils de buanderie ou peuvent être utilisés en combinaison 35 avec des appareils à air chaud, à vapeur, à eau chaude ou électriques utilisés pour le chauffage de l'atmosphère ambiante.

Dans les systèmes diffuseurs de la présente invention, l'agent odorant se situe dans la gamme de la quantité efficace la plus petite, généralement d'environ 5 % en poids, jusqu'à 40 95 % en poids de la composition totale. Des articles préparés

par polymérisation de monomères en présence de grandes quantités de fragrance tendent à être, dans la forme de liquides ou de gels non cohérents plus ou moins visqueux, plutôt que de solides .

En général, le rapport optimum du polymère à l'agent améliorant les odeurs de l'air est entre environ 10/90 et environ 80/20 parties en poids. Les systèmes dans lesquels le rapport est supérieur à 70 : 30 sont particulièrement préférés du fait de leur longue durée de service.

Les systèmes polymères fortement réticulés de la présente invention proviennent, dans leur structure de réseau réticulé, de la présence dans ceux-ci de monomères polyinsaturés. Seulement une quantité d'agent réticulant telle qu'elle soit suffisante pour impartir l'insolubilité dans le solvant est nécessaire selon la présente invention. Un copolymère contenant seulement 5 % d'un tel agent réticulant polyinsaturé est généralement considéré être insoluble dans les solvants et "fortement réticulé" . Toutefois, les compositions de la présente invention contiennent plus de 5 et jusqu'à 100, moles % d'un ou de plusieurs agents réticulant polyinsaturés , le complément, si nécessaire, étant un ou plusieurs monomères mono-insaturés choisis pour impartir les propriétés désirées au réseau polymère résultant. En général, le degré de réticulation impartie par la présence d'au moins environ 7 moles % d'un monomère de réticulation polyinsaturé est souhaitable dans la production du réseau polymère, mais des réseaux produits avec au moins 20, 30 mais spécialement 50 % en moles ou plus de celui-ci sont préférés.

Les groupes insaturés présents dans les monomères de réticulation et dans les monomères mono-insaturés modificateurs qui peuvent être copolymérisés avec eux, sont de préférence de nature vinylique ou vinylidénique, ils peuvent également être de nature allylique s'ils ne se polymérisent pas trop lentement, c'est-à-dire pas plus que cinq jours. Les monomères polyinsaturés particulièrement préférés de ce type sont les polyesters poly-insaturés formés entre un polyol et un

acide carboxylique insaturé  $\alpha, \beta$ -oléfiniquement. Les acides préférés, par exemple, sont les acides acrylique, méthacrylique et itaconique. Les polyols ayant deux ou plusieurs groupes hydroxyle sont des matières telles que les éthylène-, diéthylène-, triéthylène-, tétraéthylène-, pentaéthylène - et polyéthylène supérieur - glycols ayant un poids moléculaire allant



jusqu'à 5.000 et de préférence pas supérieur ; les propylène-, dipropylène-, et polypropylène supérieur-glycols ayant un poids moléculaire allant jusqu'à 5.000 et de préférence pas au-delà ; et glycérine, triméthylolpropane, di-triméthylolpropane , pentaérythritol , hydroxyéthyl-bisphénol A, dipentaérythritol, triméthylolpropane propoxylate, cyclohexane diols ou polyols , sorbitol, 1,2-, 1,3- et 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, bisphénol A, tris-(2-hydroxyéthyl)isocyanurate, saccharose, glucose, etc.. Les composants polyalcools préférés dans de tels polyesters polyinsaturés comprennent ceux qui sont formés à partir de alpha-oméga diols, y compris les alkylène diols et les polyalkylène éther diols.

Une autre classe préférée de monomères polyinsaturés utiles pour la préparation du réseau polymère de systèmes selon la présente invention sont les composés polyvinyliques aliphatiques et aromatiques , y compris les hydrocarbures polyvinyliques, les éthers polyvinyliques de tous les polyalcools précédemment mentionnés et les esters polyvinyliques d'acides polycarboxyliques. Des exemples typiques de telles matières sont : divinyl benzène , divinyl toluène , trivinyl benzène , divinyl sulfone, divinyl oxyméthane ; le divinyl éthylène glycol diéther de 1,5-oxy-3-capentane (divinyl diéthylène) ; 3,9-divinylspiro-bi-m-dioxane ; 1,4-divinyl oxybutane ; tartrate de divinyle et citraconate de divinyle.

On notera que les éthers polyvinyliques peuvent réagir avec certains composants de la fragrance, par exemple le citral, avec formation d'acétals, par des réactions de cyclisation et autres. Dans ces cas la polymérisation peut être incomplète ou peut ne pas avoir lieu. Les agents améliorant les odeurs de l'air utilisés seront en conséquence pratiquement non copolymérisables avec les monomères définis sous (A) à (C) , ci-dessus.

Encore un autre groupe de monomères polyinsaturés de réticulation sont les composés polyallyliques, y compris les esters et les éthers d'alcool allylique, tels que la triallyl mélamine, le maléate de diallyle, le citrate de diallyl monoéthylène glycol, l'itaconate de diallyle, le maléate de diallyle, le phosphite de triallyle, l'ester diallylique de l'acide benzène phosphorique, le di- ou poly-allyl glucose, le di- ou polyallyl saccharose, l'aconitate de diallyle , le

fumarate de diallyle et le tartrate de diallyle.

Encore d'autres composés ayant au moins deux insaturations capables de polymérisation et de réticulation sont les composés allyl-vinyls tels que le maléate d'allyle vinyle, le pyruvate d'allyle, le citrate d'éthylène glycol vinyl allyle, l'acrylate d'allyle et le méthacrylate d'allyle.

Encore d'autres composés polyinsaturés qui peuvent être utilisés comme agents de réticulation selon la présente invention sont des matières de diverses structures telles que l'anhydride méthacrylique et divers diacrylyl- ou diméthacrylyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -diamino alkylènes tels que le N,N'-diacrylyl-diaminométhane ou le N,N'-bis-(méthacrylyl-amino)-méthane, le 1,6-bis-acrylyl-amino- ou -bis méthacrylyl-amino-hexaméthane, l'hexahydro-1,3,5-triacryltriazone, le crotonate de vinyle, etc.

Finalement, les monomères uréthane préparés à partir d'un diol et d'un diisocyanate ayant des groupes acryloxy ou méthacryloxy terminaux sont connus dans l'art et peuvent être utilisés seuls ou avec d'autres monomères dans la préparation des structures polymères réticulées des systèmes diffuseurs selon la présente invention.

Les monomères polyinsaturés susmentionnés sont seulement pris comme exemples d'un grand nombre et variété d'agents de réticulation connus de l'homme de l'art qui peuvent être utilisés pour former des réseaux polymères fortement réticulés selon la présente invention. En général, les monomères de réticulation qui sont relativement exempts d'odeur sont préférés pour l'application selon la présente invention. En conséquence, les méthacrylates sont préférés aux acrylates et les composés vinyliques sont préférés aux composés allyliques.

Comme il est évident de la discussion précédente, le réseau polymère fortement réticulé présent dans les compositions de la présente invention est la base de la présente invention et un tel réseau polymère réticulé peut être préparé à partir d'un grand nombre de composés polyinsaturés. Toutefois, dans certaines circonstances, des monomères mono-insaturés modificateurs copolymérisés avec les monomères polyinsaturés peuvent améliorer les propriétés mécaniques et chimiques du produit, spécialement si des articles plus importants tels que des plaques, des cônes, des tiges, des tubes, des films, etc.. doivent être fabriqués. Le choix du comonomère modificateur

est généralement réglé par la nature de l'agent améliorant les odeurs de l'air, tel qu'un parfum ou ses composants, qui doit être fixé dans le réseau polymère ou par la vitesse désirée de diffusion de l'agent odorant ou déodorant. Le comonomère utilisé avec le monomère polyinsaturé peut être utilisé pour influencer le degré de fixation ou la vitesse de diffusion.

Ainsi, quand des propriétés hydrophobes particulièrement fortes sont désirées dans la structure copolymère, les méthacrylates d'alkyle, spécialement les méthacrylates d'alkyle supérieur ayant de 6 à 18 atomes de carbone dans la partie alcool de ceux-ci, les méthacrylates d'alcoxy-alkyle, les éthers vinyliques supérieurs, et analogues sont utilisés. Si un caractère plus aromatique (c'est-à-dire benzénoïde) est requis dans le produit, des monomères tels que le benzoate de vinyle, les acrylates ou méthacrylates de phényl cellosolve, le styrène et d'autres sont appropriés. Encore d'autres propriétés peuvent être imparties par l'utilisation de comonomères ayant un substituant cycloaliphatique, tel que le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de tétrahydrofurfuryle, etc.

Si le copolymère résultant doit avoir des propriétés légèrement hydrophiles, le comonomère mono-insaturé pourra être une substance telle qu'un acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, une diacétone acrylamide, un acrylamide ou un méthacrylamide, l'acide acrylamidopropane sulfonique, un acrylate ou méthacrylate de cellosolve, un méthacrylate d'alkylaminoalkyle et des monomères similaires ayant des groupes fonctionnels hydrophiles.

Les comonomères susmentionnés représentent seulement quelques-uns de ceux qui peuvent être incorporés dans les copolymères de la présente invention. En principe, n'importe quel monomère monovinyle ou monovinylidène copolymérisable avec les monomères de réticulation poly-insaturés peuvent être utilisés.

Comme mentionné précédemment, la quantité du monomère ou des monomères modificateurs est moins de 95 % en moles du mélange de monomères total et ce composant peut être absent tout à fait.

Pour résumer le nouveau procédé de la présente invention, l'agent volatil améliorant les odeurs de l'air tel qu'un

parfum, un agent déodorant ou un composant ou des composants de celui-ci, est fixé dans le réseau polymère selon la présente invention par polymérisation radicalaire d'un monomère ou d'un mélange de monomères dans lequel l'agent est présent. Le monomère ou les monomères sont simplement mélangés avec l'agent et la polymérisation est induite par des catalyseurs à radicaux libres ou par irradiation avec une radiation actinique telle que la lumière ultraviolette. Les systèmes redox peuvent également être utilisés pour initier la polymérisation, spécialement si les agents volatils sont sensibles à la chaleur. Les températures de polymérisation usuelles sont entre 0°C et 120°C, en fonction du type d'initiateur utilisé.

Comme mentionné précédemment, la quantité de l'agent améliorant les odeurs de l'air dans le système polymère résultant est au maximum d'environ 95 % en poids. Au-dessus de cette limite, les systèmes formés par polymérisation des monomères en présence de l'agent ne peuvent pas être mécaniquement stables, mais ils sont des liquides visqueux ou des gels.

Le rapport entre l'agent améliorant les odeurs de l'air et le monomère de réticulation polyinsaturé ou entre l'agent et les monomères en général, peut varier dans de larges limites selon la nature de l'agent de réticulation et son efficacité à la réticulation en soi ou quand il est en combinaison avec l'agent volatil. Par exemple, le bisméthacrylate d'éthylène glycol crée des liaisons transversales plus efficacement que le bisméthacrylate de di-, tri- ou tétra-éthylène glycol mais en crée moins efficacement que, par exemple, le divinylbenzène. La nature de l'agent volatil peut influencer la rigidité du polymère résultant. Par exemple, l'agent volatil peut contenir un composant tendant à inhiber la polymérisation. Ainsi, certaines formulations de fragrance contiennent des composés phénoliques, tels que l'eugénol, qui peuvent inhiber ou décélérer la polymérisation. Cependant, selon la présente invention, même les formulations de fragrance contenant plus de 50 % en poids d'eugénol peuvent être converties en une forme solide, bien que des temps de polymérisation généralement plus longs soient requis.

Du fait que ces compositions de fragrance sont complétées les rapports optimum entre les monomères (ou polymère) et la composition de fragrance requise pour atteindre un taux

de diffusion désiré seront trouvés au mieux de façon empirique. La présente invention propose que les rapports optimum et/ou plus économiques puissent être déterminés par une simple série d'essais dans lesquels les quantités de matière polymérisable et la composition de fragrance sont modifiées.

La nature chimique de l'agent de réticulation, son efficacité de réticulation et la composition de l'agent volatil améliorant les odeurs de l'air peuvent également influencer la structure du système polymère/agent volatil résultant. Ainsi, lorsque l'agent volatil est un solvant thermodynamiquement bon pour le polymère résultant, des gels microporeux homogènes sont obtenus dans de larges gammes des rapports monomère/agent volatil. Toutefois, si l'agent volatil est un solvant thermodynamiquement faible, un système polymère macroporeux hétérogène en résulte généralement.

Dans un cas extrêmement simplifié, lorsque l'agent volatil sera un solvant thermodynamiquement bon, c'est-à-dire un agent gonflant bien pour le polymère, la quantité requise de l'agent réticulant sera supérieure pour obtenir les mêmes propriétés mécaniques ou des propriétés mécaniques plus satisfaisantes que dans le cas d'un agent volatil qui est un solvant faible, c'est-à-dire, un agent gonflant moins pour le polymère.

Néanmoins, dans certains cas, même 5 % en moles de l'agent réticulant sont satisfaisants.

La nature chimique du monomère mono-insaturé peut également changer la structure du produit polymère/agent volatil résultant. L'expérience montre que le monomère bi-insaturé joue le rôle principal. La composition doit être fortement réticulée pour être capable de fixer 75 - 80 % ou plus de l'agent liquide volatil s'il possède encore raisonnablement les propriétés mécaniques stables. La microporosité ou la macroporosité des systèmes polymère/agent volatil est également influencée par le rapport initial du monomère à l'agent volatil. Généralement, dans le cas d'agents volatils qui ont des propriétés de solvant thermodynamiquement faibles une quantité plus faible de l'agent volatil peut avoir pour résultat des systèmes formés par un gel clair tandis que des quantités supérieures de l'agent volatil provoquent la formation de systèmes macroporeux ou même la séparation de phases durant la polymérisation.

A la fois les structures microporeuses et les structures macroporeuses sont appropriées pour l'utilisation discutée ici, spécialement du point de vue de la variation de vitesse de diffusion de l'agent fournissant la fragrance à partir de celles-ci. Les structures microporeuses ou microréticulées sont des systèmes homogènes du genre gélatine, tandis que les systèmes macroporeux ou macroréticulés sont des systèmes de deux phases. Souvent, les deux structures ne peuvent être différenciées que par extraction de l'agent volatil de celle-ci. La matière microporeuse reste vitreuse, tandis que la structure macroporeuse est opaque.

Comme mentionné précédemment, diverses formes du composant polymère des systèmes diffuseurs selon la présente invention peuvent être préparés. Ainsi, des plaques, des cônes, des tubes et des films peuvent être fabriqués dans des moules appropriés. Les matières en forme peuvent également être faites par centrifugation. La polymérisation peut également être effectuée sur une matière support inerte ou en présence d'une matière de renforcement inerte, telle que la vermiculite, la pierre ponce, les fibres ou les tissus de laine et de verre, les mousses de polyuréthane, la cellulose, le papier, le coton, le jute, la laine, le nylon, le polyéthylène ou les polyesters et des matières analogues.

Selon un mode important de mise en oeuvre de la présente invention, les particules du système polymère fortement réticulé/agent volatil, appropriées dans la forme de perles préparées par polymérisation à la perle ou sous forme d'un polymère en bloc broyé sont directement incorporées dans une mousse de polyuréthane durant le stade de fabrication. Jusqu'ici l'incorporation d'un agent volatil, par exemple d'une huile essentielle, dans une mousse de polyuréthane durant la fabrication était impossible du fait de la réaction des composants de l'agent composite améliorant les odeurs de l'air avec le composant polyisocyanate utilisé dans la formation du polyuréthane. Toutefois, puisqu'un agent donnant une fragrance peut être "piégé" (fixé) dans une charpente polymère sensiblement inerte selon la présente invention, le système agent volatil/polymère peut être combiné avec un mélange réactionnel formant une mousse polyuréthane contenant un isocyanate sans destruction de la fragrance. De façon appropriée, les

particules agent volatil/polymère sont combinées avec le composant polyol d'un système polyuréthane, le composant polyisocyanate est ajouté et le mélange est formé en une mousse.

5 Pour ajuster la viscosité de la combinaison monomère/agent volatil et également pour améliorer les propriétés mécaniques de l'article polymère/agent volatil résultant, des charges organiques ou minérales, finement divisées telles que de la silice fumée, <sup>(pyrogénique)</sup> du noir de carbone finement divisé, des polymères micronisés fortement réticulés tels que ceux dérivant  
10 de styrène et du divinylbenzène ainsi que des additifs identiques peuvent être utilisés.

Un autre avantage important de la présente invention est que les compositions polymères solides contenant les matières odorantes fixées telles que des parfums peuvent également  
15 être préparées dans la forme de perles en utilisant les techniques de polymérisation en suspension connues dans ce domaine. La technologie connue, spécialement celle utilisée dans la préparation de résines échangeuses d'ions, peut être utilisée avec succès.

20 Les parfums utilisés de préférence comme agents améliorant les odeurs de l'air selon la présente invention sont des matières essentiellement hydrophobes non aqueuses, c'est-à-dire une phase huileuse. Une large variété de telles matières est connue de l'homme de l'art dans le domaine des parfums.  
25 Les parfums peuvent être une ou plusieurs substances naturelles, telles que les huiles essentielles, ou peuvent être un ou plusieurs agents aromatiques synthétiques ou peuvent être des mélanges d'agents naturels et synthétiques. Spécialement l'utilisation d'agents parfumés odorants est également envisagée.

30 Les agents volatils améliorant les odeurs de l'air fixés dans le système polymère fortement réticulé des compositions selon la présente invention offrent divers avantages comparés aux compositions diffusant des odeurs présentement utilisées.

35 Ainsi, quand des perles de fragrances sont faites par polymérisation en suspension, elles peuvent facilement remplir des unités de filtration de l'air ayant une capacité de 6 mois ou plus et elles sont spécialement appropriées pour changer les odeurs de grandes zones industrielles.

La présente invention est illustrée par les nombreux exemples non limitatifs ci-après. Tous les pourcentages donnés ici sont, sans autre indication, des pourcentages en poids.

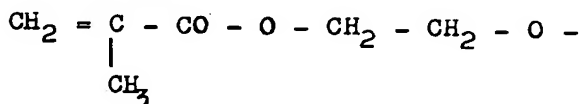
#### Exemple 1

5 On mélange 6 g de bisméthacrylate de tétraéthylène glycol avec 6 g d'un parfum au citron comprenant essence de citron 34 %, 1-carvone 5 %, essence de lavande 2,5 %, phtalate de diéthyle 18,4 %, vanilline 0,1 %, essence de lime du Mexique 25 % et essence d'orange 15,0 %, dans un tube à essais en polypropylène. On fait barboter de l'azote dans la solution pendant 5 minutes, on ajoute 0,12 ml de peroctoate de tertio-butyle et l'on polymérise le mélange à 80°C dans un bain de glycérine. Après 15 minutes, le contenu du tube à essais se solidifie. Il en résulte une tige transparente de polymère contenant l'agent odorant emprisonné.

#### Exemple 2

En utilisant le même processus que dans l'exemple 1, on polymérise les monomères polyinsaturés suivants en présence de 50 % en poids de parfum au citron :

- 20 (a) bisméthacrylate d'éthylène glycol
- (b) bisméthacrylate de diéthylène glycol
- (c) bisméthacrylate de triéthylène glycol
- (d) bisméthacrylate de polyéthylène glycol (poids moléculaire du polyéthylène glycol disponible dans le commerce environ 600)
- 25 (e) bisméthacrylate de 1,6-hexane diol
- (f) bis-acrylate de 1,6-hexane diol
- (g) bisméthacrylate de 1,3-butylène glycol
- (h) triacrylate de triméthylol propane
- 30 (i) triméthacrylate de triméthylol propane
- (j) tétraacrylate de pentaérythritol
- (k) divinyl-benzène (commercial, 60 %)
- (l) bisméthacrylate de bisphénol A
- (m) méthacrylate d'allyle
- 35 (n) bisméthacrylate de bisphénol A di-éthoxylé dans lequel chacun des deux substituants terminaux à la formule





Dans tous les cas, des polymères vitreux durs sont obtenus.

Le temps nécessaire pour une polymérisation complète est de 15 minutes dans tous les cas à l'exception du méthacrylate d'allyle qui requiert un temps de polymérisation de 24 heures.

#### Exemple 3

On incorpore comme suit les composés fournissant des fragrances simples de composition connue dans un polymère de diméthacrylate de tétraéthylène glycol selon le processus et en utilisant les proportions décrites dans l'exemple 1 [voir Pickthall, Journal of Society of Cosmetic Chemists 5, 182 (1954)] .

Voir tableau 1 - page 24

Tous les agents odorants donnent des polymères transparents clairs. La polymérisation de la composition odorante ayant la fragrance du type oeillet nécessite 8 heures. Toutes les autres fragrances se solidifient en 15 à 30 minutes à 80°C.

#### Exemple 4

On répète le processus selon les exemples 1 à 3, avec un certain nombre d'agents odorants du commerce à base d'essences de compositions inconnues. On ajoute également des traces de colorants solubles dans les alcools pour colorer certaines des compositions. Dans tous les cas, on obtient des batons polymères durs clairs.

On incorpore spécialement les agents du commerce donnant des fragrances : de Givaudan (y compris Hyacinth PA 39035 et Violet PA 39037), de l'International Flavors and Fragrances (par exemple Fragrance 5065 V et Dryer Sponge 82403), et de Lautier & Fils (Bouquet P 168, Bouquet 2353, etc..) dans des échantillons polymères comprenant 50 % en moles chacun de méthacrylate de lauryle et de divinyl benzène.

On incorpore d'autres agents donnant des fragrances du commerce y compris citron 639 (Lautier & Fils), et Room Freshener D 972 (Bertrand Roure du Pont), inter alia, dans un homopolymère de bis-méthacrylate de tétraéthylène glycol en même temps qu'une variété de colorants y compris Sandoplast Blue R, Acetosol Orange RLS, Acetosol Green GLS (tous des colorants Sandoz) .

TABLEAU I

Composant	Lilas	Rose	Muguet	Jasmin	Violette	Oeillet
(a) Alcool phényl-éthylrique	30	35	15	5	20	25
(b) Hydroxy-citronellal	30	-	45	6	5	5
(c) Géraniol	2	48	20	2	4	5
(d) Aldéhyde amyl-cinnamique	4	2	5	45	1	1
(e) Acétate de benzyle	5	4	5	40	10	3
(f) Ionone	3	4	5	-	60	4
(g) Eugénol	1	2	-	-	-	55
(h) Terpinéol	25	5	5	2	-	2

Finalement, on utilise des échantillons d'un copolymère comprenant 80 % en moles de bisméthacrylate de tétraéthylène glycol et de 20 % en moles de méthacrylate de cyclohexyle pour piéger encore des fragrances commerciales y compris Green Fields 5963-X (International Flavors and Fragrances) , Bouquet DL 5479 (de Laire), Citrus Bouquet V-1756/24 (Van Dyke) , et Green Apple B/702632 (DRAGOCO) en même temps que des colorants Sandoz tels que Nitro Fast Orange CG, Acetosol Yellow 5GLS, et Acetosol Green GLS.

10

#### Exemple 5

En procédant comme dans l'exemple 1, on incorpore les constituants de fragrance suivants dans les systèmes polymères en utilisant les proportions et les processus de l'exemple 1.

Tous les constituants sont compatibles avec les systèmes monomères et donnent des bâtons polymères transparents durs.

15

#### Tableau II

Constituant de la Fragrance	Monomères
20 (a) Alcool $\beta$ -phényl-éthylrique	méthacrylate de $\beta$ -hydroxyéthyle (50 moles %) ; bis-méthacrylate d'éthylène glycol (50 moles %)
(b) Alcool $\beta$ -phényl-éthylrique	Méthacrylate de lauryle (50 moles %) ; divinyl benzène (50 moles %)
25 (c) Acétate de géranyle	Méthacrylate de lauryle (50 moles %) ; divinyl benzène (50 moles %)
(d) Aldéhyde $C_{16}$	Méthacrylate de lauryle (50 moles %) ; divinyl benzène (50 moles %)
30 (e) $\alpha$ -pinène	Méthacrylate de lauryle (50 moles %) ; divinyl benzène (50 moles %)
(f) Acétaldéhyde de phényle Acétate de diméthyle	Méthacrylate de lauryle (50 moles %) ; divinyl benzène (50 moles %)
35	

Le citral ou le citronellal peuvent également être utilisés comme matières odorantes dans cet exemple avec des résultats identiques.

Exemple 6

On mélange 6 g de l'agent donnant une fragrance citron du type décrit dans l'exemple 1 avec 6 g de divers mélanges monomères. On effectue la polymérisation sous azote dans un disque plat de polypropylène dans lequel la hauteur de la couche liquide est de 2 mm. Après la fin de la polymérisation, on obtient des disques plats d'une composition solide diffusant une fragrance. On évalue les propriétés mécaniques pour le fendillement par séchage du disque à 50°C pendant 7 jours. On a étudié les systèmes monomères indiqués dans le tableau III.

Selon la teneur en agent donnant la fragrance citron dans le mélange réactionnel de l'exemple 6.35, les temps de polymérisation sont les suivants :

Teneur en agent (% en poids)	Temps de polymérisation à 80°C (mn)
50	5
60	8
70	10
80	15
90	30

TABLEAU III

Monomère I	Moles %	Monomère II	Moles %	Rendissement après 7 jours de séchage à 50°C
(6.1) bis-méthacrylate de tétraméthylène glycol	100	---	---	---
(6.2) (a)	90	Méthacrylate de cyclohexyle	10	+
(b)	80	"	20	+
(c)	70	"	30	+
(6.3) (a)	90	Méthacrylate de $\beta$ -hydroxyéthyle	10	+
(b)	80	"	20	+
(c)	70	"	30	+
(6.4) (a)	90	Méthacrylate de diméthyl-amino-éthyle	10	+
(b)	80	"	20	+
(c)	70	"	30	+
(6.5) (a)	90	Acide méthacrylique	10	+
(b)	80	"	20	+
(c)	70	"	30	+
(6.6) (a)	90	Méthacrylate de lauryle	10	-
(b)	80	"	20	+
(c)	70	"	30	+

Tableau III (suite)

Monomère I	Moles %	Monomère II	Moles %	Rendillement après 7 jours de séchage à 50°C
(6.7) bis-méthacrylate d'éthylène glycol	20	Méthacrylate de butoxyéthyle	80	-
(6.8) bis-méthacrylate de tétraéthylène glycol	70	Méthacrylate de benzyle	30	-
(6.9) "	70	Vinyl pyrrolidone	30	-
(6.10) "	70	Octadécyl vinyl éther	30	+
(6.11) "	70	Méthacrylate de méthoxyéthyle	30	+
(6.12) "	70	Benzoate de vinyle	30	-
(6.13) "	70	Styrène	30	-
(6.14) "	70	Acrylonitrile	30	+
(6.15) "	70	Dodécyl vinyl éther	30	-
(6.16) "	70	Méthacrylate d'isobornyle	30	+
(6.17) "	70	Méthacrylate d'éthyl-hexyle	30	+
(6.18) "	70	Méthacrylate de glycidyle	30	+

Tableau III (suite)

Monomère I	Moles %	Monomère II	Moles %	Rendillement après 7 jours de séchage à 50°C
(6.19) bis-méthacrylate de tétraéthylène glycol	70	Méthacrylate de tétrahydrofur-furyle	30	+
(6.20) "	70	Maléate de diéthyle	30	+
(6.21) "	70	N-vinyl carbazole	30	-
(6.22) "	70	Acrylamide	30	+
(6.23) "	70	Méthacrylamide	30	+
(6.24) "	70	Acide itaconique	30	+
(6.25) "	70	Méthacrylate de $\beta$ -chlor-éthyle	30	-
(6.26) "	70	Diacétone acrylamide	30	+
(6.27) "	90	Acide acrylamino-propane-sulfonique	10	+
(6.28)				-

Tableau III (suite)

Monomère I	Moles %	Monomère II	Moles %	Fendillement après 7 jours de séchage à 50°C
(6.29) Méthylène bis-acrylamide	10	Diacétone acrylamide	90	+
(6.30) Divinyl benzène	20	Styrène	80	+
(6.31) "	30	Diacétone acrylamide	70	+
(6.32) bis-méthacrylate d'éthylène glycol	20	"	80	+
(6.33) "	20	$\beta$ -hydroxyéthyl-méthacrylate	80	-
(6.34) "	20	Lauryl méthacrylate	80	+
(6.35) Divinylbenzène	20	"	80	+

Note : + = classique

- = fragile, se fendille



Exemple 7

(a) On dissout 5 g de divinyl éther de diéthylèneglycol dans 5 g d'alcool  $\beta$ -phényléthylique et on polymérise sous azote en utilisant 0,1 ml de peroctoate de tertio-butyle à 80°C.

5 Après 30 minutes, la solution se solidifie donnant un article solide contenant 50 % de la fragrance.

(b) On utilise également le divinyl éther du 1,4-butanediol avec les mêmes résultats.

Exemple 8

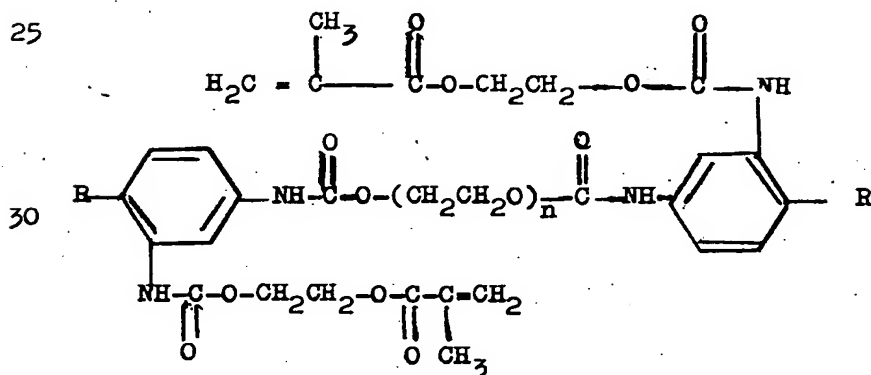
10 On mélange 4 g de parfum de rose (40 %) avec 6 g de dicarbonate de di-allyl diglycol et on ajoute 0,3 ml de peroctoate de tertio-butyle. On effectue la polymérisation à 100-105°C pendant 5 jours. Il en résulte un produit similaire à un gel.

Exemple 9

15 On chauffe, à 90°C, 2 g de 1,6-hexaméthylène bis-acrylamide, 1 g de méthacrylate de 1-hydroxyéthyle et 3 g de fragrance de rose, pour dissoudre les composants. Après l'addition de 0,03 ml de peroctoate de tertio-butyle, la solution se solidifie.

Exemple 10

On connaît les monomères di- (2-méthacrylyloxy-éthyl) di-uréthane de formule générale :

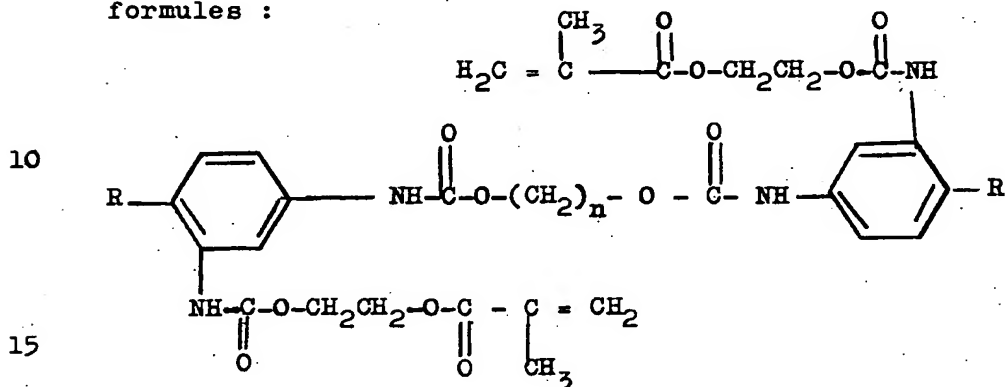


35 dans laquelle R est hydrogène ou alkyle et  $n$  est un nombre allant de 1 à 340 par Matveva et al., Sin. Fiz-Khim. Polim. 12, 3-7 (1973) et de Zemskova et al., Vysokomol Soed., Ser. A 15 (4), 724-31 (1973).

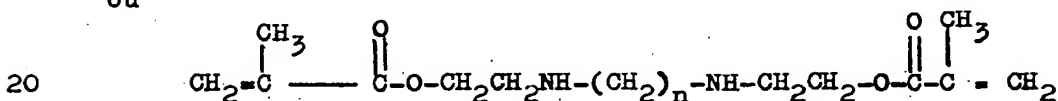
40 On dissout 10 g de chacun des cinq monomères de ce type ( $n = 1, 3, 6, 9$  et 340) et R = H dans 12 g d'un agent

donnant une fragrance au citron et on polymérise pendant 1 heure à 85°C en présence de 0,1 ml de peroctoate de tertio-butyle sous azote. Dans chaque cas, on obtient des blocs solides de la substance odorante emprisonnée.

Des analogues alkylène de tels monomères qui ont les formules :



ou



sont indiqués dans Spirin. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 216 (3) 578-81 (Chem, (1973), où  $n = 2$  à 30. On utilise ces monomères avec les mêmes valeurs de  $n$  pour fixer un agent donnant une fragrance au citron avec des résultats identiques. Des blocs fabriqués avec ces monomères montrent d'excellentes propriétés mécaniques.

#### Exemple 11

On prépare un copolymère comprenant 95 % en moles de comonomère modificateur comme suit.

On mélange 5 g d'un agent donnant une fragrance de rose avec 0,13 g de diméthacrylate d'éthylène glycol (5 % en mole) et 3,20 g de méthacrylate de lauryle (95 % en mole). On ajoute du peroctoate de tertio-butyle en une quantité de 0,04 ml et l'on termine la polymérisation par chauffage sous azote à 85°C pendant 1 heure. Il en résulte un gel transparent élastique contenant 60 % de l'agent à fragrance de rose.

Exemple 12

On prépare un copolymère en perles par polymérisation en suspension comme suit.

5 (a) on dissout 174,35 g de sulfate de magnésium heptahydraté dans 1570 ml d'eau dans un flacon de 5000 ml à trois tubulures équipé d'un agitateur et d'un thermomètre. On ajoute lentement une solution de 25,7 g d'hydroxyde de sodium dans 224 ml d'eau à 20 - 25°C sous agitation. La suspension d'hydroxyde de magnésium, qui fonctionne comme un colloïde protecteur dans  
10 la polymérisation en suspension subséquente, est formée.

On fait barboter de l'azote dans une solution de 188 ml de méthacrylate de lauryle, 125 ml de divinyl benzène (technique à 50 %), 313 ml d'un agent donnant une fragrance citron et 6 ml de peroctoate de tertio-butyle et on l'ajoute à la  
15 suspension d'hydroxyde de magnésium sous agitation. On fait barboter l'azote à travers la suspension pendant 30 minutes. Sous agitation continue, on élève ensuite la température à 80°C et on maintient cette température pendant 2 heures jusqu'à ce que la polymérisation soit complète.

20 On obtient une suspension de perles de polymère solide dans lesquelles la substance odorante est emprisonnée et on l'acidifie ensuite avec de l'acide chlorhydrique dilué à un pH de 1. On filtre les perles de la suspension, on les lave avec de l'eau froide et on les sèche à l'air. Rendement :  
25 682 g de perles d'un diamètre compris entre 0,3 et 1,2 mm.

Lorsqu'on remplace le méthacrylate de lauryle et le divinyl benzène par 313 ml de (a) du bis-méthacrylate d'éthylène glycol, (b) du bis-méthacrylate de diéthylène glycol, (c) du bis-méthacrylate de triéthylène glycol, (d) du bis-méthacrylate de tétraéthylène glycol, (e) du bis-méthacrylate de polyéthylène glycol (poids moléculaire du polyéthylène glycol environ 6000), on obtient des perles identiques. La polymérisation en suspension peut également être réalisée avec succès en utilisant comme colloïde protecteur 0,01 - 0,1 %  
30 en poids de polyvinyl-pyrrolidone ou 0,01 - 0,1 % en poids d'alcool polyvinylique, sur la base du poids de la phase aqueuse.  
35

Exemple 13

On mélange du diméthacrylate d'éthylène glycol dans des  
40 tubes à essais séparés avec, respectivement, 50, 60, 70, 80 et

90 % en poids d'un agent donnant une fragrance citron et l'on polymérise les mélanges dans chaque cas par addition de 2 % en poids (basé sur le monomère) de peroctoate de tertio-butyle. On obtient des pièces solides de système polymère-substance odorante à des concentrations de substance odorante allant jusqu'à 90 % en poids, la mollesse du gel polymère augmentant avec l'augmentation de dilution du système. Néanmoins, on obtient de façon satisfaisante des gels mécaniquement stables même à 90 % de substance odorante. Au-dessus de ce rapport de substance odorante, des liquides visqueux ou des gels mous en résultent.

Pour le diméthacrylate d'éthylène glycol, le rapport optimum trouvé est de 80 % en poids de substance odorante. Le rapport polymère/substance odorante peut varier selon la structure chimique de l'agent de réticulation et la composition de la substance odorante avec des combinaisons optimum qui sont déterminées par des essais analogues aux essais simples effectués ci-dessus.

#### Exemple 14

On obtient des gels polymère/substance odorante renforcés comme suit.

On mélange 3 ml de diméthacrylate de tétraéthylène glycol avec 3 ml d'agent donnant une fragrance citron de l'exemple 1. On ajoute 0,06 ml de peroctoate de tertio-butyle pour démarrer la polymérisation. On verse cette solution sur une feuille ronde de polyuréthane ayant un diamètre de 50 mm et une épaisseur de 3 mm et ensuite on polymérise dans un récipient plat en Téflon sous azote pendant 20 minutes. On obtient un cercle solide d'un gel polymère renforcé par le polyuréthane/substance odorante.

Des résultats identiques sont obtenus quand on remplace le polyuréthane par un polyester, un nylon, du coton et du papier filtre de différentes épaisseurs. Les disques résultant ne se brisent pas même après exposition à des températures de 50°C pendant 3 semaines.

#### Exemple 15

On prépare comme suit des structures renforcées avec une charge particulaire.

On répète l'exemple 14 en utilisant de 1 à 10 % de dioxyde de silice fumée ("Cab-O-Sil") basé sur le poids total de la solution monomère/substance odorante, au lieu des structures solides ou fibreuses de l'exemple 14. Après 3 semaines de sé-

5 chage, on observe une amélioration nette des propriétés mécaniques de l'article polymère résultant comparé à l'échantillon ne contenant pas de silice.

L'addition de silice augmente la viscosité de la solution monomère/fragrance, qui est avantageuse pour la fabrication

10 d'articles plus importants ou d'articles de formes compliquées.

#### Exemple 16

On initie la polymérisation avec une lumière ultravio-

lette dans les essais suivants.

15 On mélange 10 ml de bis-méthacrylate de tétraéthylène glycol avec 10 ml l'agent donnant une fragrance citron de l'exemple 1. On dissout 0,2 g d' $\alpha$ -méthylol benzoïne dans la solution monomère/fragrance et l'on expose 10 ml de cette so-

lution aux radiations ultraviolettes à température ambiante

20 dans un récipient plat en Téflon. On expose directement les 10 ml restants du mélange à la lumière du soleil.

Dans les deux cas, la solution se solidifie en l'espace d'une heure.

#### Exemple 17

25 On prépare des structures de forme conique d'une composition solide diffusant des odeurs comme suit.

On mélange 20 g de diméthacrylate d'éthylène glycol avec 80 g d'un agent donnant une fragrance chèvrefeuille (honeysuckle de Airwick) et 0,1 g de Sandoplast Red 2B (Colorant rouge de

30 Sandoz). On fait barboter dans la solution de l'azote pendant 10 minutes et ensuite on ajoute 1 ml de peroctoate de tertio-butyle. On fait barboter à nouveau de l'azote à travers la solution pendant 5 minutes et ensuite on verse la solution dans un récipient en polypropylène conique et on le maintient

35 à 80°C pendant 2 heures. On élimine le contenu solidifié après refroidissement. Il se produit un cône de fragrance solidifié de 100 mm de hauteur. La teneur de la fragrance est 80 %.

Des résultats identiques sont obtenus en substituant les agents donnant des fragrances de citron, rose, toujours vert

naturel et autres fragrances comme montré dans l'exemple 4 pour la fragrance chèvrefeuille (honeysuckle) .

5 De façon identique, on peut remplacer le diméthacrylate d'éthylène glycol par du diméthacrylate de tri- ou tétra-éthylène glycol ou par n'importe lequel des monomères polyfonctionnels mentionnés dans l'exemple 2. De façon identique on peut remplacer une portion du monomère polyfonctionnel par les comonomères mentionnés dans l'exemple 6.

10 Des résultats identiques sont également obtenus quand dans les exemples précédents, on remplace le peroctoate de tertio-butyle par une quantité équivalente de diazo-diisobutyro dinitrile comme catalyseur à radicaux libres.

#### Exemple 18

15 On mesure comme suit la dépendance de la diffusion de la fragrance par rapport à la teneur chimique du monomère de réticulation.

On place des disques de polymère plats contenant 2,5 g de l'agent donnant la fragrance sur un carrousel tournant lentement à température ambiante et l'on détermine la perte  
20 de poids après diverses périodes de temps. Les résultats sont montrés dans la figure 1 du dessin d'accompagnement. Dans la figure, la courbe 1 est tracée par points représentant la vitesse de diffusion de la fragrance à partir des polymères de diméthacrylate d'éthylène, diéthylène, triéthylène et tétraéthylène, de diméthacrylate de polyéthylène glycol (poids moléculaire = 600), de diacrylate de 1,6-hexane-diol, de diméthacrylate de 1,3-butylène glycol et de diméthacrylate de bisphénol A. (Les points individuels à partir desquels la  
25 courbe a été tracée ont été omis dans un but de clarté). La courbe 2 est tracée par points rapportant la vitesse de diffusion de la fragrance à partir des polymères de triacrylate et triméthacrylate de triméthylol propane. La courbe 3 est tracée par points représentant la vitesse de diffusion de la fragrance à partir du tétraacrylate de pentaérythritol .

30 Comme il est évident de la figure 1, les polymères dérivés de monomères ayant deux insaturations donnent une diffusion plus rapide de la fragrance (courbe 1), tandis que l'utilisation de monomères tels que le triméthylol propane ayant trois insaturations ou encore des monomères plus

fortement insaturés (courbes 2 et 3, respectivement) fournit des polymères qui diffusent la fragrance plus lentement.

De façon claire, la vitesse de diffusion de la fragrance peut être réglée ou étendue dans des périodes de temps considérables en préparant des copolymères comprenant des monomères de degrés différents d'insaturation.

#### Exemple 19

Une autre méthode pour la régulation de la diffusion est dans la variation du rapport du monomère à l'agent améliorant les odeurs de l'air, comme montré dans la figure 2 du dessin d'accompagnement. Dans la figure, la courbe 1 montre la diffusion de la fragrance et de l'eau à partir d'un gel de carraghénate de l'art antérieur contenant environ 3 % d'un agent donnant une fragrance citron qui est diffusée du gel par évaporation. L'évaporation du système gélifié est très rapide et sa durée utile se termine entre 70 et 80 % d'évaporation, correspondant à une durée de 150 - 200 heures. La courbe 2 de la figure 2 représente la vitesse de diffusion de la fragrance à partir d'un polymère de diméthacrylate d'éthylène glycol contenant 50 % en poids de l'agent donnant la fragrance citron, tandis que la courbe 3 représente la perte de fragrance à partir d'un polymère identique contenant 60 % de l'agent donnant la fragrance citron. Evidemment, la vitesse de diffusion est la plus grande si plus grande est la concentration de la substance odorante initiale dans le polymère.

En comparaison avec le système gélifié de l'art antérieur, les systèmes polymères fortement réticulés de la présente invention sont de loin supérieurs dans leur capacité en matière odorante et leur ajustabilité de la vitesse de diffusion de celle-ci.

#### Exemple 20

On fait des essais pour déterminer si les fragrances émises à partir de systèmes préparés selon la présente invention sont acceptables pour les humains. Douze agents donnant des fragrances de différentes origines sont convertis en une forme solide en utilisant le procédé selon l'exemple 4 et sont testés par un ensemble de 21 personnes. Les résultats sont montrés dans le tableau IV ci-après. Une majorité des fragrances ont été acceptées de façon positive par les deux sexes.

On peut expliquer certains résultats contradictoires par les réactions individuelles des personnes essayant les types de fragrances. Par exemple, les hommes préfèrent souvent le pin tandis que les femmes le refuse, etc.

TABLEAU IV

		Préférence %					
		Homme		Femme		Total	
		+	-	+	-	+	-
10	Lemon 320 (Airwick)	88	12	100	0	95	5
	Hyacinth PA 39035 (Givaudan)	80	20	50	50	71,5	28,5
15	Violet PA 39037 (Givaudan)	60	40	66,6	33,4	62	38
	Rose PA 39036 (Givaudan)	60	40	100	0	71,5	28,5
	Pine 39038 (Givaudan)	87	13	33,4	66,6	71,5	28,5
20	Rose Ø A 1083 (Airwick)	73,5	16,5	83	17	76,5	23,5
	Honeysuckle BBA 5-751-P (Airwick)	66,6	33,4	66,6	33,4	66,6	33,4
25	Evergreen Ø A 1092 (Airwick)	88	12	66,6	33,4	85,5	14,5
	Item 99-C 3170 alcool B-phényléthylique (Airwick)	53,3	46,7	50	50	52,5	47,5
30	Herbal 2509-3 (Lautier & Fils)	60	40	50	50	57	43
	Bouquet P 168 (Lautier & Fils)	53,3	46,7	0	100	38	62
	Dryer Deodorant IFF 82403 N° 1671	80	20	83	17	81	19



Exemple 21

On teste comme suit la capacité en fragrance d'articles préparés par le procédé de la présente invention.

5 On utilise 70 ml de perles polymère/agent donnant la fragrance citron préparées selon l'exemple 12 pour remplir une colonne ayant 2,5 cm de diamètre. On souffle de l'air en continu à travers le lit de perles polymères résultant à une vitesse de 8 litres par minutes à température ambiante. La note odorante est forte pendant une période de 3 mois et reste  
10 encore moyenne après une période de 6 mois. Le volume total de l'air ainsi odorisé est de  $2070 \text{ m}^3$ .

Exemple 22

On utilise dans un autre essai pour la capacité en fragrance, un épurateur à vide ayant une capacité d'évacuation de l'air de  $1,72 \text{ m}^3/\text{mm}$ . On remplit une cartouche faite  
15 de polyuréthane avec 30 g de perles polymère au citron préparées selon l'exemple 12. On place la cartouche au voisinage de l'épurateur et l'air est aspiré à travers le système pendant 20 minutes, on fait suivre d'une période de repos de  
20 1 heure et 40 minutes. Après 50 cycles, l'odeur de l'air évacué est évalué par un groupe de 15 personnes. 73 % de ce groupe trouvent que l'odeur est encore suffisamment forte. Le volume de l'air évacué dans chaque cycle de 20 minutes est de  $34,4 \text{ m}^3$ . Sur 50 cycles, le volume d'air évacué est de  
25  $1715 \text{ m}^3$ .

Exemple 23

On prépare selon l'exemple 6 des disques plats de polymère et d'agent donnant la fragrance en employant 80 % en moles de diméthacrylate de tétraéthylène glycol et 20 % en  
30 moles de méthacrylate de cyclohexyle. La fragrance utilisée est le citron (Lemon 320 de Airwick Industries, Inc.) et la jacinthe (Hyacinth P 641 de Lautier & Fils). La composition totale est de 50 % de l'agent donnant la fragrance et de 50 % des monomères.

35 On place les disques contenant 3 g de l'agent donnant la fragrance dans 15 automobiles et on évalue leur capacité utile, pratique en changeant les conditions climatiques et de température. On trouve que la capacité est de 1 à 3 mois selon les conditions.

Exemple 24

On prépare comme suit une mousse de polyuréthane hydrophobe odorante.

5 On combine 200 g de perles ayant une teneur de 65 % de fragrance de rose et préparées selon l'exemple 12 à partir de méthacrylate de lauryle et de divinyl benzène avec 200 g d'oxyde de polypropylène glycol (poids moléculaire 1000 , NIAX PPG-2025) contenant 0,8 g d'eau.

10 On ajoute 29,4 g de diisocyanate de 2,4-toluène sous agitation vigoureuse et, alors qu'il commence à chauffer on verse le mélange réactionnel dans un moule en carton. On fait durcir la mousse à température ambiante pendant 1 heure.

15 On recueille le produit du moule et l'on coupe les articles façonnés à partir de celui-ci pour une utilisation comme déodorants de salles, coussins, capitonnages, filtres, etc.

Exemple 25

20 On prépare une mousse de polyuréthane hydrophile parfumée en mélangeant 200 g de perles polymères de l'exemple 24 avec 200 g d'un prépolymère hydrophile polyol-diisocyanate (HYPOL 2000 ou 3000).

Exemple 26

25 On prépare un copolymère en perles par polymérisation en suspension comme décrit dans l'exemple 12.

Toutefois, on fait barboter de l'azote dans une solution de 50,9 g de méthacrylate de lauryle (20 % en moles), 182,6 g de diméthacrylate d'éthylène glycol (80 % en moles), 544 g de "Evergreen perfume Phase A-1092" et 16 ml de peroctoate de tertio-butyle et on l'ajoute à la suspension d'hydroxyde de magnésium sous agitation. On fait barboter l'azote à travers la suspension pendant 60 minutes. Sous agitation continue, on augmente ensuite la température à 80°C et on maintient cette température pendant 2 heures jusqu'à ce que la polymérisation soit complète.

35 On obtient une suspension de perles polymères solides dans lesquelles le parfum est fixé et on l'acidifie ensuite avec de l'acide chlorhydrique dilué à un pH de 1. On filtre les perles en suspension, on les lave à l'eau froide et on les sèche dans l'air. Rendement : 760 g de perles d'un diamètre compris entre 0,1 et 0,7 mm.

40

On place une couche de 4 g de ces perles sur une feuille de carton et l'on verse 2 g d'une colle, qui est une solution d'un copolymère de 50 % en moles de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et 40 % en moles de méthacrylate de lauryle et 0,001 % en mole de chlorohydril d'aluminium (polymérisé comme décrit dans le brevet E.U.A. 3 886 125) dans de l'alcool technique dénaturé et ayant une concentration de 19 % en poids du polymère dans la solution, sur les perles et on les laisse sécher.

10 Au lieu de carton, du papier, des feuilles de polyéthylène, de polypropylène ou de chlorure de polyvinyle ou bien des feuilles d'aluminium peuvent être utilisées et sont également satisfaisantes.

15

Dans la réalisation des exemples précédents, des résultats satisfaisants de façon identique sont obtenus quand on utilise, au lieu des catalyseurs à radicaux libres respectifs, les suivants :

20

- peroxyde de dibenzoyl, hydroperoxyde de tertio-butyle, peroxyde de di-tertio-butyle, percarbonate de di-isopropyle, hydroperoxyde de cumène, peroctoate de tertio-butyle ou diazodiisobutyrodinitrile,

25

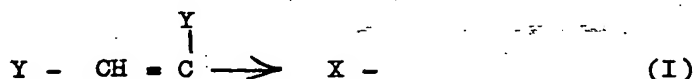
ou l'un des systèmes initiateurs d'oxydo-réduction suivant :

- peroxyde de dibenzoyl/diéthylaniline
- peroxyde de dibenzoyl/acétate de 2-diméthylaminoéthyle.

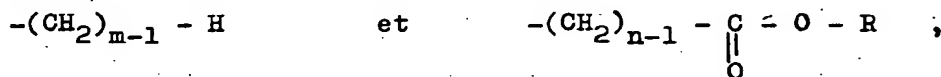
# R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de production d'un système diffuseur solide, émettant les vapeurs d'un agent améliorant les odeurs de l'air, ayant une matrice polymère dure, ce procédé comprenant une polymérisation dans laquelle ledit agent est introduit avant le stade de formation de ladite matrice et étant caractérisé en ce que l'on polymérise de 5 à 95 % en poids du réactif monomère qui est :

(A) un ou plusieurs monomères fournissant un polymère hydrophobe polyinsaturés oléfiniquement, qui sont rapidement polymérisables et réticulables par une polymérisation radicalaire, chaque monomère ayant par molécule au moins deux groupes terminaux de formule :

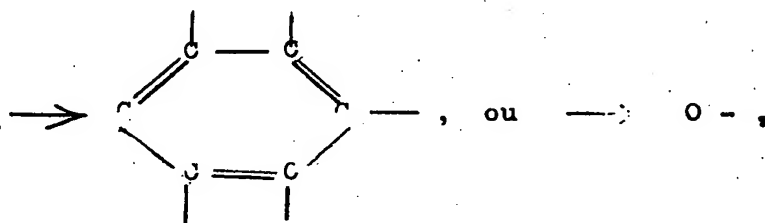
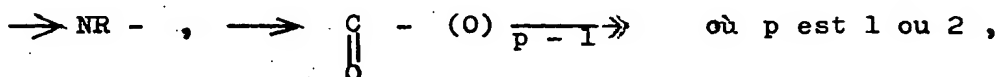


où chaque Y représente l'un des groupements



où m et n représentent 1 ou 2 et

X représente l'un des membres pontaux  $\longrightarrow CH_2 -$ ,



où la liaison  $\longrightarrow$  est fixée à un atome de carbone ou à un atome d'azote, ce dernier étant de préférence l'azote d'un groupe amino ; et

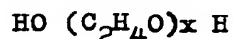
R représente un atome d'hydrogène ou un groupe organique exempt d'empêchement stérique pour la polymérisation radicalaire ; ou

(B) au moins un des monomères définis sous (A) et un

- monomère mono-insaturé oléfiniquement fournissant un polymère hydrophobe rapidement copolymérisable avec celui-ci dans un rapport en moles % compris entre 7 : 93 et 93 : 7 ; ou
- (C) un monomère comme défini sous (A) et un monomère mono-insaturé oléfiniquement fournissant un polymère hydrophile rapidement copolymérisable avec celui-ci dans un rapport en moles % compris entre 50 : 50 et 95 : 5 ; par polymérisation radicalaire, en présence, dans le mélange réactionnel, de 5 à 95 % en poids d'un agent non aqueux volatil améliorant les odeurs de l'air, sensiblement non copolymérisable avec lesdits monomères dans le temps requis pour la formation de ladite matrice polymère dure, les pourcentages en poids étant basés sur le poids combiné du monomère et de l'agent, de façon à obtenir une composition mécaniquement stable, résistant à la chaleur et à la congélation, exempte de synérèse formée par un réseau polymère insoluble dans les solvants ayant une capacité élevée pour fixer la matière odorante et par ledit agent améliorant les odeurs de l'air, ce dernier étant fixé dans ledit réseau.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X de la formule (I) est un membre pontal autre que  $-\text{CH}_2-$ .
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X est  $-\text{CH}_2-$  et que le monomère poly-insaturé défini sous (A) contient, par molécule, deux ou plusieurs atomes d'azote fonctionnel.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le monomère défini sous (A) est di-insaturé.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le monomère défini sous (A) est un ester formé entre un polyol et un acide monocarboxylique  $\alpha, \beta$ -insaturé ou un ester polyvinylique poly-insaturé d'un acide polycarboxylique.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit acide carboxylique  $\alpha, \beta$ -insaturé est l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou l'acide itaconique.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le polyol est un  $\alpha, \omega$ -diol.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que le polyol est un alkylène diol ou un polyalkylène éther diol ou un bisphénol A.

5 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polyol a la formule :



dans laquelle  $x$  est un nombre entier de 1 à 115, ou de formule :

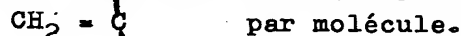


dans laquelle  $y$  est un nombre entier de 1 à 86, ou le polyol est le triméthylol-propane-1,3-diol ou le pentaérythritol.

15 10. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère défini sous (A) est le divinyl benzène, le trivinyl benzène, le divinyl toluène ou un éther polyvinylique poly-insaturé d'un polyol.

20 11. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère défini sous (A) est une N,N'-diacrylyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -diamine ou une N,N'-diméthacrylyl  $\alpha$ - $\omega$ -diamine.

12. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le monomère défini sous (A) est un méthacrylate d'uréthane comprenant deux groupements terminaux



25 13. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le réactif monomère est un mélange de 80 % en moles de diméthacrylate d'éthylène glycol et de 20 % en moles de méthacrylate de lauryle.

30 14. Système diffuseur solide émettant les vapeurs d'un agent améliorant les odeurs de l'air, produit par le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 13.

35 15. Système diffuseur solide émettant les vapeurs d'un agent améliorant les odeurs de l'air qui comprend (A) une matrice consistant en un polymère constitué par les unités monomères de monomères tels que définis sous (A) , (B) ou (C) dans la revendication 1, dans un rapport en pourcent en moles tel qu'indiqué, cette matrice étant sensiblement hydrophobe et non plastifiée, et

( $\beta$ ) un parfum emprisonné dans ladite matrice et se trouvant en une quantité de 30 à 95 % du poids combiné de ladite matrice et dudit parfum, ledit système étant résistant à la chaleur et à la congélation et exempt de synérèse et d'exsudation.

5 16. Système diffuseur selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite matrice consiste en un polymère constitué de 80 % en moles d'unités bisméthacrylate d'éthylène glycol et de 20 % en moles d'unités méthacrylate de lauryle.

10 17. Système diffuseur selon la revendication 16, caractérisé en ce que ledit parfum a la fragrance "toujours vert" (evergreen) .

18. Système diffuseur comme décrit dans l'une quelconque des revendications 15 à 17 caractérisé en ce que le système est dans la forme de perles.

15 19. Système diffuseur selon la revendication 18, caractérisé en ce que les perles ont un diamètre de 0,01 à 3 mm.

20 20. Système diffuseur selon la revendication 18, caractérisé en ce que les perles ont un diamètre de 0,1 à 1,5 mm.

21. Système diffuseur comprenant une couche de perles telles que définies dans l'une quelconque des revendications 18 à 20, fixée à un substrat au moyen d'une colle.

25 22. Système diffuseur selon la revendication 21, caractérisé en ce que ladite colle est une solution d'un copolymère de 50 % en moles de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, de 40 % en moles de méthacrylate de lauryle et 0,001 % en moles de chlorohydril d'aluminium dans un alcool dénaturé technique et ayant une concentration de 19 % en poids du polymère dans la solution.

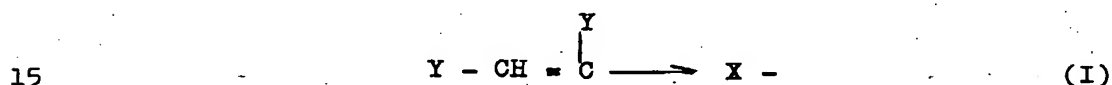
30 23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que la polymérisation radicalaire est effectuée dans une solution ou une suspension aqueuse d'un stabilisant de suspension à une température de 5 à 120°C, ledit stabilisant de suspension étant présent dans 35 une quantité suffisante pour fonctionner comme un colloïde protecteur pour les perles solides polymère-parfum résultantes.

40 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le stabilisant de suspension est l'hydroxyde d'aluminium.

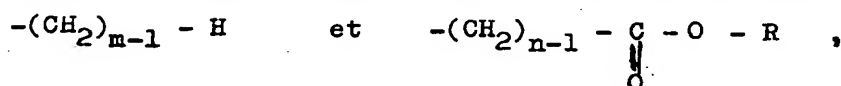
25. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le stabilisant de suspension est l'hydroxyde de magnésium.

5 26. Système diffuseur solide diffusant les vapeurs d'un agent améliorant les odeurs de l'air, comprenant (α) une matrice consistant en un réseau polymère réalisé à partir de

10 (A) un ou plusieurs monomères poly-insaturés oléfiniquement, fournissant un polymère hydrophobe, qui sont rapidement polymérisables et réticulables par polymérisation radicalaire, chaque monomère ayant, par molécule au moins deux groupes terminaux de formule :

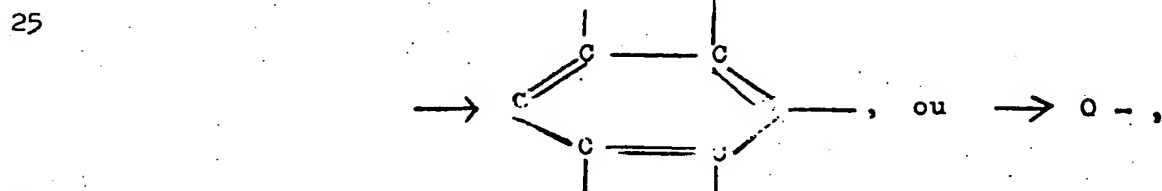


où chaque symbole Y représente l'un des groupements



20  $\underline{m}$  et  $\underline{n}$  étant 1 ou 2,

X représente l'un des membres pontaux  $\longrightarrow CH_2 -$ ,  
 $\longrightarrow NR -$ ,  $\longrightarrow \overset{\overset{O}{||}}{C} - (O)_{p-1} \longrightarrow$  où p est 1 ou 2,



30 dans lesquels la liaison  $\longrightarrow$  est fixée à un atome de carbone ou à un atome d'azote, ce dernier étant de préférence un azote d'un groupe amino ; et

R représente un atome d'hydrogène ou un groupe organique exempt d'empêchement stérique pour la polymérisation radicalaire ; ou

35 (B) au moins l'un des monomères définis sous (A) et un monomère mono-insaturé oléfiniquement fournissant un polymère hydrophobe, rapidement copolymérisable avec celui-ci dans un rapport en moles % dans la gamme de 7 : 93 à 93 : 7 ;  
 40 ou



(C) un monomère tel que défini sous (A) et un monomère mono-insaturé oléfiniquement fournissant un polymère hydrophile, rapidement copolymérisable avec celui-ci, dans un rapport en moles % dans la gamme de 50 : 50 à 95 : 5 ; et

- 5 (β) un agent améliorant les odeurs de l'air, fixé dans ladite matrice et se trouvant en une quantité de 5 à 95 % du poids combiné de ladite matrice et dudit parfum, ledit système étant résistant à la chaleur et à la congélation, exempt de synérèse et d'exsudation, mécaniquement stable
- 10 et insoluble dans les solvants.

27. Système diffuseur selon la revendication 26, caractérisé en ce que les unités monomères définies sous (A) dans le réseau polymère sont exemptes de groupes uréthane.

28. Système diffuseur selon l'une quelconque des re-
- 15 vendications 26 et 27, caractérisé en ce que les unités monomères définies sous (A) dans le réseau polymère, présentent des membres pontaux  $-\text{CH}_2-$  liés à un atome de carbone ou à un atome d'azote ou à un atome d'oxygène.

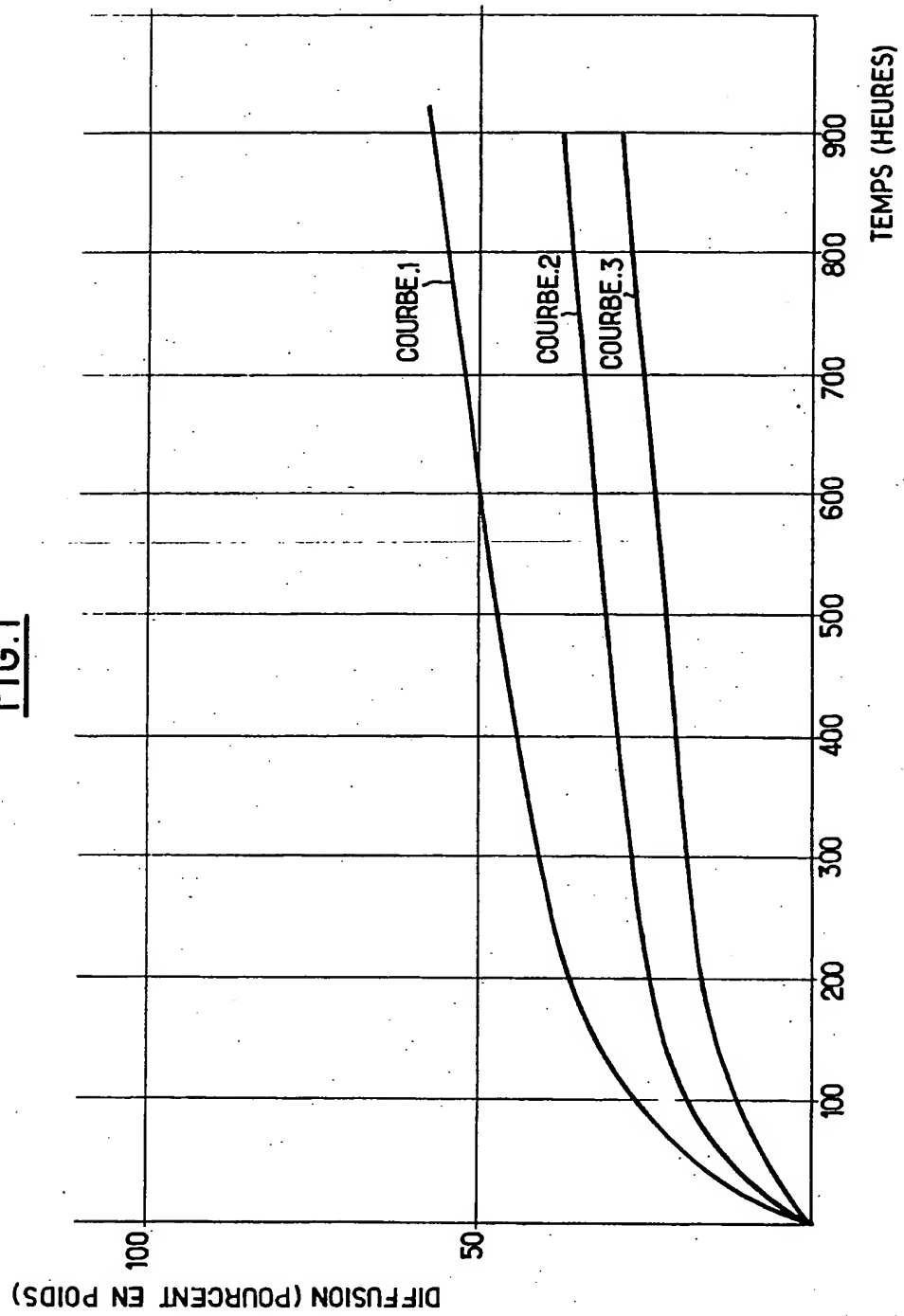
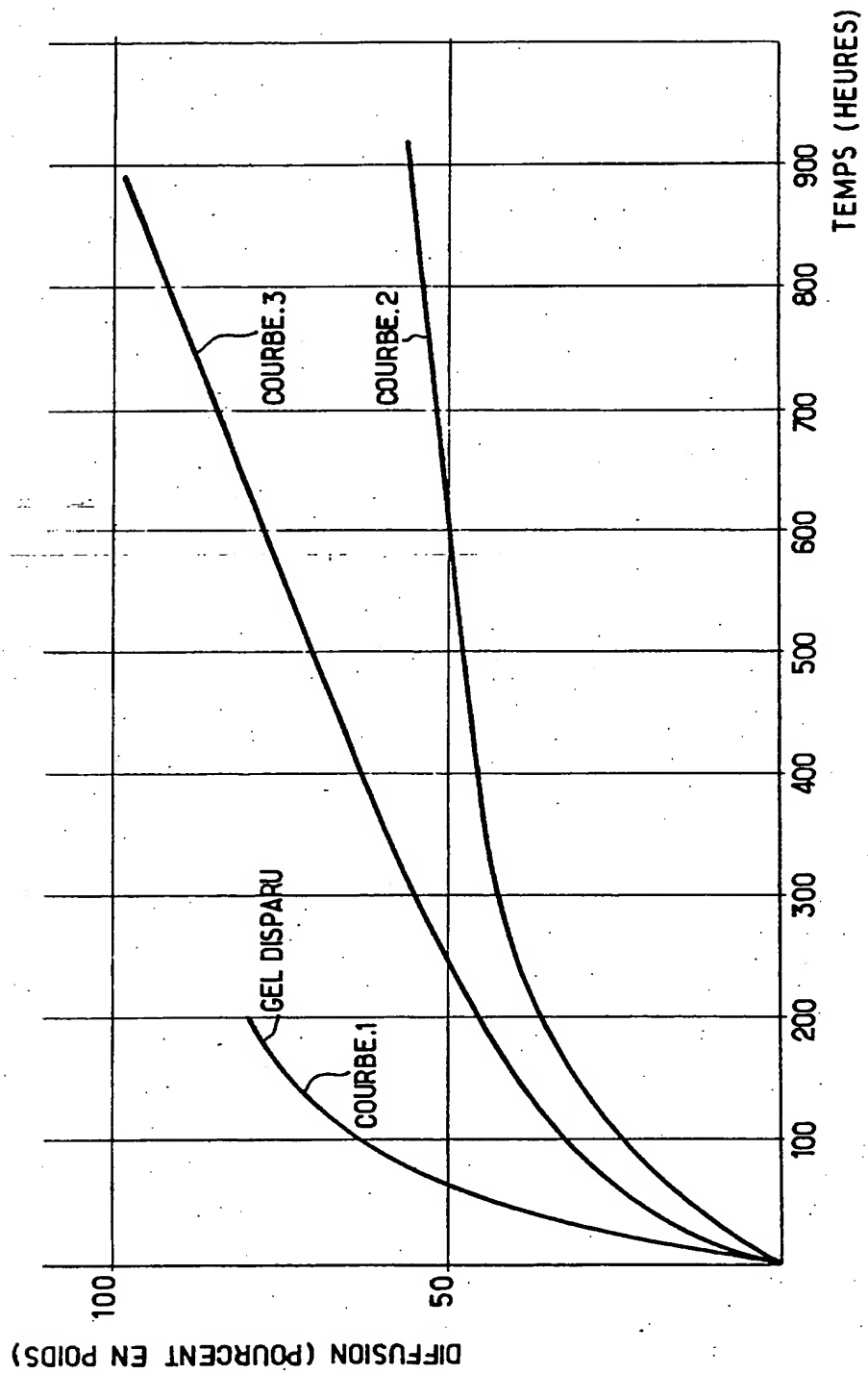
FIG.1

FIG.2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**